



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G21F 1/08, 1/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/36972 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. November 1996 (21.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02091 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Mai 1996 (15.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 17 415.1 16. Mai 1995 (16.05.95) DE 195 32 368.8 1. September 1995 (01.09.95) DE (71) Anmelder: METALLVEREDLUNG GMBH & CO. KG [DE/DE]; Gillicher Strasse 14, D-42699 Solingen (DE). (72) Erfinder: HICKSTEIN, Gerd, Dietrich; Fontanestrasse 24, D-42657 Solingen (DE). IMMEL, Waldemar; Peters- bergstrasse 7, D-42699 Solingen (DE). WILBUER, Klaus, Leo; Gesundheitstrasse 14a, D-42699 Solingen (DE). (74) Anwalt: STENGER, WATZKE & RING; Kaiser-Friedrich- Ring 70, D-40547 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaat: DE. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SHIELDING COMPONENTS TO ABSORB THE NEUTRONS GENERATED IN THE NUCLEAR REACTION OF RADIOACTIVE MATERIALS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ABSCHIRMELEMENTEN ZUR ABSORPTION DER BEI DER KERNREAKTION RADIOAKTIVER MATERIALIEN ENTSTEHENDEN NEUTRONEN		
(57) Abstract <p>To provide a process for producing shielding components to absorb the neutrons generated in the nuclear reaction of radioactive materials which can be effectively and economically used, it is proposed that a metal basic body forming a shielding component and receiving said materials is electrolytically coated on the side facing said materials with a material containing at least one neutron-absorbent element.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Um ein Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen anzugeben, welches mit möglichst geringem wirtschaftlichen Aufwand effektiv einsetzbar ist, wird vorgeschlagen, daß ein metallischer, ein Abschirmelement bildender, zur Aufnahme dieser Materialien dienender Grundkörper wenigstens auf der diesen Materialien zugewandten Seite elektrolytisch mit einer wenigstens ein Neutronen absorbierendes Element enthaltenden Beschichtung versehen wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, ein nach dem Verfahren hergestelltes Abschirmelement und eine Absorptionsstruktur sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Für die Behandlung der insbesondere aus dem Gebiet der Kernreaktortechnik stammenden radioaktiven Materialien werden diese je nach Aufgabenstellung, Material und Zustand beispielsweise zum Wechsel und/oder zur Überprüfung zur Vermeidung von weiteren Kernreaktionen durch die zwangsläufig abgestrahlten Neutronen voneinander abgeschirmt. Zur Erreichung einer gewünschten Neutronenabsorption werden üblicherweise Absorber Elemente in Form verschiedenartiger Schächte, Kanister, Rohre oder ähnlicher Konfiguration hergestellt, die einen Neutronen aussendenden Gegenstand umgeben und ihn dadurch abschirmen. Der Einsatz solcher Absorber Elemente ermöglicht beispielsweise die kompakte Lagerung Neutronen abgebender Elemente, insbesondere Brennelemente aus Kernkraftanlagen.

Aus der EP 0 385 187 A1 ist ein Brennelement-Lagergestell bekannt, bei dem Absorberbleche eine Anzahl von Schächten bilden, die die Brennelemente über deren gesamter Länge umschließen. Bei diesen Absorber Elementen handelt es sich um Schächte bzw. Rohre aus einem Neutronen absorbierenden Material, zum Beispiel Borstahl, einem Edelstahl mit einem Boranteil von 1 bis 2 %. Abgesehen von dem erforderlichen Herstellungsaufwand sind diese Absorber Elemente überaus kostenintensiv und der Wirkungsgrad ist wegen

des beschränkten Boranteils begrenzt. Bei dem Versuch, den Boranteil zu erhöhen, wurde die Abscheidung einer Bor-Nickel-Legierung überprüft. Der Boranteil kann zwar auf bis zu 8 % erhöht werden, jedoch erhöhen sich auch die Kosten etwa um den Faktor 10, so daß ein wirtschaftlicher Einsatz derartiger Rohre nicht in Frage kommen kann.

Für andere Aufgaben, beispielsweise den Transport und/oder die Lagerung radioaktiver Materialien, werden Verfahren eingesetzt, bei welchen auf den metallischen Oberflächen von Behältern Nickelschichten abgeschieden werden.

In der US-PS 4 218 622 ist ein zusammengesetztes Absorberelement beschrieben, welches eine dünne Trägerfolie oder ein dünnes Trägerblech aufweist, auf das eine Polymermatrix aufgetragen ist, in die Borcarbid-Partikel eingelagert sind. Als Material der Trägerfolie bzw. des Trägerblechs wird bevorzugt glasfaserverstärktes Polymer verwendet. Die Borcarbid-Partikel sind gleichmäßig an der Oberfläche der Polimärmatrix verteilt, mit einer Borkonzentration von bis zu 0,1 g/cm². Bei einer Verwendung des zusammengesetzten Absorberteils in einem Brennelement-Lagergestell hat dieses Absorberelement eine Dicke von bis zu 7 mm, ist in Form einer Folie oder eines Blechs ausgestaltet und zwischen einer inneren Wand und einer äußeren Wand aufgehängt. Ob eine homogene Verteilung der an der Oberfläche der Polymermatrix angeordneten Borcarbid-Partikel über eine längere Zeit gewährleistet ist, insbesondere im Hinblick auf einen möglichen Abrieb an der Oberfläche, kann der US-PS 4 218 622 nicht entnommen werden.

In der EP 0 016 252 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines neutronenabsorbierenden Absorberelementes beschrieben. In dem Verfahren wird mittels Plasmasprühens Borcarbid zusammen mit einer metallischen Substanz auf ein Substrat aufgebracht, wobei das Borcarbid in eine Matrix aus einer metallischen Substanz eingebunden wird. Das Verfahren erfolgt zudem so, daß eine Oxidation des Bors vermieden wird. Das so hergestellte Absorberelement soll gegenüber einem flüssigen Medium, wie es beispielsweise in einem Brennelement-Lagerbecken vorliegt, stabil sein. Die Dicke der mittels Plasmasprühens aufgetragenen Schicht aus Metall und

Borcarbid beträgt mindestens 500 μm . Der Anteil des Borcarbids beträgt etwa 50 Vol.-%. Als metallische Substanz kommen Aluminium, Kupfer und rostfreier Stahl in Betracht, wobei das Substrat dieselbe metallische Substanz wie die aufgesprühte Schicht enthält. Zur Erreichung einer wirksamen Neutronenabsorption ist eine relativ dicke Schicht auf Borcarbid erforderlich, insbesondere beträgt die Dicke der Schicht 3 bis 6 mm.

Aus der DE-AS 1 037 302 und der DE 2 361 363 ist es bekannt, Rohre, insbesondere Konservendosen, auf ihrer Außenfläche auf elektrolytischem Wege mit Absorbermaterial zum Schutz gegen radioaktive Strahlungen zu versehen. Hinsichtlich der verfahrenstechnischen Vorgänge und Vorrichtungen zur technischen Durchführung der physikalisch-chemischen Zustandsänderungen und Stoffwandlungen zum Aufbringen der Absorbermaterialien können aus der DE-AS-1 037 302 und der DE 2 361 363 keine Informationen entnommen werden.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die **A u f g a b e** zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehender Neutronen anzugeben, welches mit möglichst geringem wirtschaftlichen Aufwand effektiv einsetzbar ist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt darin, ein nach dem Verfahren hergestelltes Abschirmelement, bei dem eine wirkungsvolle Absorption von Neutronen gewährleistet ist, sowie eine aus Abschirmelementen gebildete Absorptionsstruktur zur Aufnahme und Abschirmung eines Neutronen aussendenden Gegenstandes anzugeben. Darüber hinaus soll mit der Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens angegeben werden.

Zur technischen **L ö s u n g** dieser Aufgabe wird ein Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen vorgeschlagen, wobei ein metallischer, ein Abschirmelement bildender, zur Aufnahme dieser Materialien dienender Grundkörper wenigstens auf einer Seite, das heißt entweder der diesen Materialien zugewandten Seite oder der abgewandten, elektrolytisch

mit einer wenigstens ein Neutronen absorbierendes Element enthaltenden Beschichtung versehen wird.

Durch die erfindungsgemäße Ausgestaltung werden Metallelemente verwendet, die mit einer wenigstens ein Neutronen absorbierendes Element, vorzugsweise Cadmium, enthaltenden Beschichtung versehen werden, beispielsweise mit reinem Cadmium oder mit Cadmiumlegierungen. Darüber hinaus können Metallelemente verwendet werden, die selbst Neutronen absorbierende Materialien, beispielsweise Cadmium oder Bor auch in Form von Legierungen, enthalten und mit einer Beschichtung versehen werden.

In vorteilhafter Weise werden als Metallelemente Stahlbauteile verwendet. Im Gegensatz zu bekannten Verfahren können hier ganz normale Stähle verwendet werden, da durch umfassende Cadmium-Beschichtung gleichzeitig ein ausgezeichneter Korrosionsschutz bereitgestellt wird. Dadurch kommt es bereits hier zu einer Kostenreduktion. Darüber hinaus ist Cadmium ein vergleichsweise kostengünstiger Werkstoff und es genügen bereits dünne Cadmiumschichten, um eine gute Absorption der Neutronen und gleichzeitig einen ausreichenden Korrosionsschutz zu erzielen.

Mit Vorteil wird vorgeschlagen, daß, sofern die radioaktiven Materialien Brennstäbe sind, als das Abschirmelement bildender Grundkörper Stahlrohre verwendet werden, die ein oder mehrere Brennelemente umgeben.

Die Anforderungen an die zu bildenden Beschichtungen sind sehr unterschiedlich und umfassend. Die verwendeten metallischen Abschirmelemente müssen als Strahlenfalle wirken, müssen korrosionsbeständig sein, da beispielsweise die im Abklingbecken enthaltenen Flüssigkeiten sauer sind, und müssen eine ausreichende mechanische Härte aufweisen, so daß eine geringfügige mechanische Belastung, beispielsweise ein Anstoßen und dergleichen, nicht zu einer Zerstörung der Schicht führt. Die Korrosionsbeständigkeit wird durch eine absolut poren-dichte und rißfreie Beschichtung gewährleistet. Darüber hinaus muß eine gute Haftung durch eine metallische, das heißt atomare Bindung gewährleistet sein.

Eine elektrolytisch aufgebraute Beschichtung, insbesondere mit Cadmium, bildet mit dem Grundwerkstoff eine fest haftende atomare Bindung. Aufgrund des hohen Wirkungsquerschnittes des Cadmiums zum Einfangen von Neutronen ist schon bei einer geringen Schichtdicke der Beschichtung eine wirksame Absorption von Neutronen gewährleistet. Zudem verfügt bereits reines Cadmium über eine so hohe Härte, daß die Problematik des Abriebes der Schicht weitgehend vermieden ist.

Die auf ein Verfahren gerichtete Aufgabe zur Herstellung von Abschirmelementen wird dadurch gelöst, daß auf einen metallischen Grundkörper, beispielsweise in Form eines Rohres, eine Beschichtung elektrolytisch aufgebracht wird, die einen neutronenabsorbierenden Stoff, insbesondere Cadmium, enthält.

Derartige Elektrolysevorgänge werden vorteilhafterweise in einem sauren oder in einem zyanidischen Bad durchgeführt, wobei ein saures Bad, insbesondere unter Verwendung von Sulfat, bevorzugt wird.

Mit Vorteil werden neben Cadmiumanoden auch Inertanoden verwendet, die durch bedarfsweise einsetzbare Hilfsanoden ergänzt werden können. Erfindungsgemäß wird metallisches Cadmium elektrolytisch abgeschieden, wobei gemäß einem Vorschlag der Erfindung eine Cadmiumlegierung gebildet werden kann. So kann beispielsweise zusätzlich eine Chromatierung oder Passivierung vorgesehen werden. Mittels Cadmiumlegierung, beispielsweise Cadmium-Nickel, wird die Beschichtung gemäß den Umgebungsbedingungen speziell angepaßt.

Das elektrolytische Aufbringen einer Cadmium enthaltenden Beschichtung ist bis zu einer Schichtdicke von mehreren 100 μm problemlos möglich. Das elektrolytisch abgeschiedene Cadmium hat eine Reinheit von bis zu 99,99 %. Aufgrund der hohen Neutronenabsorptionsfähigkeit des Cadmiums sind Schichtdicken von unter 100 μm bereits für die Verwendung in einer Absorptionsstruktur, beispielsweise für ein Brennelement-Lagergestell einer Kernkraftanlage, ausreichend.

Wie bereits erläutert besteht die Beschichtung vorzugsweise aus im wesentlichen reinem Cadmium, welches bis zu einer Schichtdicke von einigen 100 μm in einer Reinheit von 99,99 % auf dem metallischen Grundkörper aufgebracht wird. Je nach Anwendungsfall und gewünschter Härte kann die Beschichtung aus einer Legierung mit Cadmium und einem anderen Element, wie beispielsweise Eisen, Zink, Zinn, Nickel oder Blei, bestehen. Ein solches anderes Element kann etwa 60 bis 90 Gew.-%, insbesondere 70 bis 80 Gew.-%, an der Legierung ausmachen. Demgemäß beträgt der Anteil des Cadmiums in Gew.-% vorzugsweise zwischen 10 % und 40 %, insbesondere 20 % bis 30 %. Zur Erzielung der gleichen Abschirmwirkung wie bei im wesentlichen reinem Cadmium wäre bei einer Cadmiumlegierung die Schichtdicke vorzugsweise um einen Faktor 2 bis 10 größer zu wählen.

Zur Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften, insbesondere der Korrosionsbeständigkeit und der Reibfestigkeit, kann die Beschichtung chromatiert und/oder passiviert werden. Hierzu kann eine Oberflächenbehandlung der Schicht mit 3- oder 6-wertigen Chromaten oder ähnlichem durchgeführt werden.

Je nach Anwendungsfall ist es darüber hinaus möglich, die Beschichtung mit einer Schutzschicht zu überziehen. Diese Schutzschicht besteht vorzugsweise aus einer Nickel-Legierung oder aus weitgehend reinem Nickel. Selbst eine dünne Nickelschicht bewirkt, daß das Abschirmelement beständig gegenüber Wasser, insbesondere boriiertem Wasser eines Brennelement-Lagerbeckens, ist. Eine Schutzschicht aus Nickel stellt einen zusätzlichen Reibschutz dar.

Die Schichtdicke der cadmiumhaltigen Beschichtung beträgt vorzugsweise 20 μm bis 500 μm ; insbesondere bei einer Beschichtung aus hochreinem Cadmium beträgt die Schichtdicke 30 μm bis 50 μm .

In vorteilhafter Weise wird das Verfahren vollautomatisch durchgeführt. Die Verwendung von Cadmium war aus gesundheitlichen und umwelttechnischen Gründen lange Zeit nicht zulässig und läßt sich auch jetzt nur unter Beachtung intensiver Sicherheitsbestimmungen einsetzen. Die Durchführung des vollautomatischen Verfahrens gewährleistet die Vermeidung von entsprechenden Gefahren.

Zur Durchführung des Verfahrens wird mit der Erfindung eine Vorrichtung vorgeschlagen, die im wesentlichen eine zylindrische Wanne umfaßt, in welcher die Anoden stationär angeordnet sind, welche mit einer elektrischen Beschaltung versehen und einerseits durch eine Hebeanlage, andererseits durch ein Rohrsystem befüllbar und entleerbar ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Vorrichtung lassen sich beispielsweise auf Stahlrohren aus normalem Stahl auf der Innen- und Außenseite Cadmium enthaltende Schichten mit einer Dicke von größer 30 μm ausbilden.

In der vollautomatischen Anlage wird als Becken eine vorzugsweise zylindrische Wanne verwendet, in welcher die Hauptanoden ortsfest positioniert sind. Dies dient der Vermeidung von Umweltbelastungen durch ein Verfahren der Anoden. Nach dem Einsetzen des metallischen Elements, beispielsweise einem Stahlrohr von 5 m Länge und 300 mm Durchmesser bzw. Kantenlänge, kann das Elektrolyt eingelassen und durch eine entsprechende elektrische Beschaltung die Elektrolyse durchgeführt werden. Alle sonstigen erforderlichen Vorgänge wie Temperieren der Werkstücke und ggf. des Beckens, Vorbereiten der Oberflächen, Spülen und dergleichen werden in der aus dem Stand der Technik an sich bekannten Weise durchgeführt. Nach erfolgter Elektrolyse werden der Elektrolyt und ggf. weitere einzusetzende Flüssigkeiten abgepumpt. Unter Umständen erforderliche Hilfsanoden werden am Werkstück angeordnet.

Mit der Erfindung wird ein gegenüber herkömmlichen bekannten Verfahren überaus kostengünstiges und überaus wirksames Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen vorgeschlagen, wobei neben den wirtschaftlichen Vorteilen der Verwendung normaler Stähle, der Ausbildung dünner Schichten und kostengünstiger Materialien auch der besondere Vorteil der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der metallischen Einhüllelemente erzielt wird.

Das Abschirmelement ist vorzugsweise eine Platte, die einseitig oder beidseitig elektrolytisch mit einer cadmiumhaltigen Beschichtung versehen ist. Es ist

ebenfalls möglich, eine komplette Absorptionsstruktur, beispielsweise einen Behälter, einen Schacht, ein Rohr oder einen Kanister, an der Innenseite und/oder der Außenseite elektrolytisch mit der cadmiumhaltigen Beschichtung zu versehen. Dies trifft selbstverständlich auch für Abschirmelement aus einem Rohr oder mehreren Rohren zu.

Eine Absorptionsstruktur zur Aufnahme und Abschirmung eines Neutronen aussendenden Gegenstandes, insbesondere eines Brennelementes einer Kernkraftanlage, weist vorzugsweise eine Mehrzahl von Abschirmelementen auf. Die Abschirmelemente sind beispielsweise Stahlbleche oder -rohre, die einseitig oder beidseitig, vorzugsweise auf der den radioaktiven Materialien zugewandten Seite, elektrolytisch mit einer cadmiumhaltigen Beschichtung versehen sind.

Optimale Absorptionswirkungen stellen sich im wesentlichen bei freigesetzten Neutronen ein, die eine geringe Geschwindigkeit besitzen. Um die Geschwindigkeit der bei der Kernspaltung freigesetzten Neutronen herabzusetzen, das heißt durch Streustöße ohne merkliche Absorptionswirkung, wird dem Neutronenabsorber ein entsprechender Moderator (Neutronenbremse) vorgelagert. Insbesondere bei den aus der Kerntechnik bekannten Lager- und Transportvorrichtungen erfolgt die Moderierung von Neutronen überwiegend durch das umgebende Material oder Medium, zum Beispiel Kühlwasser. Daher müssen die entsprechenden Abschirmelemente und Vorrichtungen - wie bereits erläutert - korrosionsgeschützt werden.

Von besonderem Vorteil sind daher Abschirmelemente und Absorptionsstrukturen, die in trockener Umgebung eingesetzt werden können. Dazu ist es besonders vorteilhaft, wenn als Moderatoren trockene bzw. quasi trockene Materialien, wie beispielsweise Beton, Graphit, Beryllium, Zirkonhydrid bzw. insbesondere für nichttechnische Anwendungen mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe (Bi-, Ter-, Quaterphenyle sowie Oligophenyle) verwendet werden. Ebenso ist es bekannt, Neutronen absorbierende Abschirmelemente mit Paraffin zu beschichten und so dem Neutronenabsorber eine Moderatorschicht vorzulagern. Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung von

Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen sieht vor, daß in einem weiteren Verfahrensschritt elektrolytisch Beryllium auf die ebenfalls elektrolytisch auf einen metallischen Grundkörper aufgebraute, Neutronen absorbierende Beschichtung abgeschieden wird. Damit wird die sonst in Lagerbecken durch flüssige Moderatoren hervorgerufene Moderierung von Neutronen ersetzt und die vorschriftsmäßige Neutronenabschirmung somit auch bei trockenen Lagersystemen sichergestellt. Nach einem weiteren Vorschlag der Erfindung ist es ebenso möglich, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Cadmium-Beryllium-Legierung elektrolytisch auf den metallischen Grundkörpern abgeschieden wird, so daß damit in einem Verfahrensschritt ein überaus wirkungsvolles Abschirmelement mit optimaler Absorptionswirkung hergestellt werden kann. Ebenso ist es möglich, Moderatorschichten aus verschiedenen Materialmischungen, beispielsweise auf der Basis von geeigneten Kunststoffen, auf den elektrolytisch abgeschiedenen, Neutronen absorbierenden Beschichtungen aufzutragen.

Anhand der Zeichnung wird ein Abschirmelement sowie eine Absorptionsstruktur näher beschrieben. Es zeigen:

- Fig. 1 in einer räumlichen Darstellung ein kastenförmiges Abschirmelement mit einem rechteckigen Querschnitt;
- Fig. 2 in einer räumlichen Darstellung ein rohrförmiges Abschirmelement und
- Fig. 3 in einer räumlichen Darstellung eine Absorptionsstruktur mit einer Mehrzahl von orthogonal zu einander angeordneten Abschirmelementen.

In Fig. 1 ist in einer räumlichen Darstellung ein kastenförmiges Abschirmelement 1 mit einem rechteckigen Querschnitt dargestellt. Das Abschirmelement 1 ist aus vier Platten 5 aus einem Grundwerkstoff 2 zusammengefügt. Die Platten 5 sind Bleche aus einem Stahl, die an jeweiligen aneinanderstoßenden Kanten verschweißt sind. Außenseitig sind die Platten 5 mit einer Beschichtung 3 versehen, die Cadmium enthält. Die Beschichtung 3

ist mit einer Schichtdicke von 30 μm bis 50 μm elektrolytisch nach dem beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehender Neutronen auf dem Grundwerkstoff 2 abgeschieden worden und besteht aus über 99 Gew.-% Cadmium. Die Platten 5 können sowohl vor dem Zusammenfügen aber auch nachdem das Abschirmelement 1 zusammengeschweißt wurde, als Einheit elektrolytisch beschichtet werden. Jede Platte 5 weist zudem eine Schutzschicht 4 auf, die die Beschichtung 3 überzieht. Die Schutzschicht 4 besteht im wesentlichen aus Nickel. Ebenso ist es möglich, eine zusätzliche Schicht vorzusehen, die aus einem als Moderator dienenden Material besteht, beispielsweise Beryllium, welches vorteilhafterweise elektrolytisch abgeschieden wird. Mit der relativ dünnen Schicht 3 aus Cadmium wird ein Absorptionsvermögen für Neutronen erreicht, welches ausreicht, um in dem Abschirmelement 1 ein Brennelement einer Kernkraftanlage zu lagern. Mit der Schutzschicht 4 aus Nickel wird sowohl ein mechanischer Schutz gegen Abrieb sowie ein chemischer Schutz gegen Korrosion der Beschichtung 3 erzielt.

In Fig. 2 ist in einer räumlichen Darstellung ein Abschirmelement 1, welches ein Rohr 6 ist, dargestellt. Das Rohr 6 ist aus einem Grundwerkstoff 2 gebildet, auf den innen eine Beschichtung 3 aufgetragen ist, die Cadmium aufweist. Beispielsweise könnte eine solche Anordnung als Behältnis für ein oder mehrere Brennelemente dienen.

Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt in räumlicher Darstellung einer Absorptionsstruktur 8, nämlich eines Brennelement-Lagergestells zur Aufnahme von abgebrannten Brennelementen 7 einer Kernkraftanlage. Die Absorptionsstruktur 8 weist eine Mehrzahl orthogonal zueinander stehender und ineinander verzahnter Abschirmelemente 1 auf, die jeweils als eine Platte 5 aus einem Stahlblech hergestellt sind. Jedes aus einem Stahlblech gebildete Abschirmelement 1 ist beidseitig mit einer Beschichtung 3 elektrolytisch beschichtet, die zur Absorption von Neutronen Cadmium enthält. Durch die miteinander verzahnten Abschirmelemente 1 wird eine Mehrzahl von Schächten gebildet, die jeweils der Aufnahme eines Brennelementes 7 dienen. Durch das hohe Neutronenabsorptionsvermögen der Schicht 3 aus Cadmium kann jeder Schacht 9 mit einem Brennelement 7 beschickt werden. Hierdurch

ist eine besonders kompakte Lagerung von Brennelementen 7 in der Absorptionsstruktur 8, dem Brennelement-Lagergestell, gewährleistet. Das Brennelement-Lagergestell 8 ist hierzu, dies ist nicht näher dargestellt, in einem mit deionisiertem, gegebenenfalls boriiertem Wasser gefüllten Brennelement-Lagerbecken einer Kernkraftanlage angeordnet. Es versteht sich, daß eine entsprechende räumlich gestaltete Absorptionsstruktur 8, insbesondere in Form eines Brennelement-Korbes, auch in einem anderen Lagerbehältnis, zum Beispiel einem Transport- oder Lagerbehälter mit oder ohne Wasserfüllung, einsetzbar ist.

Die Erfindung zeichnet sich unter anderem durch ein Abschirmelement zur Absorption von Neutronen aus, welches eine Beschichtung aufweist, die elektrolytisch auf einen metallischen Grundkörper aufgebracht ist und zur Neutronenabsorption insbesondere Cadmium enthält. Andere metallische Elemente, die galvanotechnisch abscheidbar sind und entsprechende neutronenabsorbierende Eigenschaften aufweisen, können alternativ verwendet werden. Die Schicht kann mit Cadmium bis zu einem Reinheitsgrad von 99,99 % mit einer Schichtdicke von mehreren 100 μm elektrolytisch abgeschieden werden. Dadurch, daß die elektrolytische Abscheidung vor allem auch bei einem metallischen Grundkörper einfach durchführbar ist, ist aus einer Mehrzahl von Abschirmelementen eine Absorptionsstruktur zur Lagerung von abgebrannten Brennelementen einer Kernkraftanlage möglich. Hierbei kann für die metallischen Grundkörper ein jeweils kerntechnisch zugelassener Stahl verwendet werden. Durch das hohe Absorptionsvermögen des Cadmiums kann in einer solchen Absorptionsstruktur, einem Brennelement-Lagergestell, eine besonders kompakte Lagerung der Brennelemente ohne Gefahr der Entstehung kritischer Verhältnisse erreicht werden. Um die mechanische Beständigkeit sowie die Korrosionsbeständigkeit weiter zu erhöhen, können nach dem Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen dem Cadmium weitere Substanzen wie Blei, Eisen, Zinn, Zink und/oder Nickel zulegiert werden. Es ist ebenfalls möglich, die Cadmium enthaltende Beschichtung zu chromatieren, zu passivieren oder mit einer Schutzschicht, insbesondere aus Nickel oder einem als Moderator dienenden Material, beispielsweise Beryllium, zu überziehen. Das Abschirmelement ist einfach und kostengünstig herstellbar. Durch eine besonders feste atomare

Bindung zwischen der Schicht und dem Grundwerkstoff ist zudem eine Langzeitbeständigkeit des Abschirmelements mit gleichbleibendem hohen Absorptionsvermögen gegeben.

Bezugszeichenliste

- 1 Abschirmelement
- 2 Grundwerkstoff
- 3 Beschichtung
- 4 Schutzschicht
- 5 Platte
- 6 Rohr
- 7 Brennelement
- 8 Absorptionsstruktur
- 9 Schacht

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei ein metallischer, ein Abschirmelement bildender, zur Aufnahme dieser Materialien dienender Grundkörper wenigstens auf der diesen Materialien zugewandten Seite elektrolytisch mit einer wenigstens ein Neutronen absorbierendes Element enthaltenden Beschichtung versehen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Beschichtung Cadmium verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in einem sauren Bad durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in einem Sulfatbad erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Elektrolyse Cadmium und/oder Inertanoden verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Elektrolyse Hilfsanoden verwendet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß elektrolytisch eine Cadmiumlegierung gebildet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytische Beschichtung vollautomatisch durchgeführt wird.
9. Abschirmelement, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper ein Rohr ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 96/02091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G21F1/08 G21F1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 G21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 055 679 (FRAMATOME SA ;METALLISATION CIE FRANCAISE (FR)) 7 July 1982 see claims 1,2,10,11	1,10,11, 16,17
A		19
Y	DE,B,10 37 302 (STAHL- UND WALZWERKE RASSELSTEIN/ANDERNACH AKTIENGESELLSCHAFT) 21 August 1958 cited in the application see column 1, line 35 - column 4, line 17	1,11
A		2,7,12, 14
Y	FR,A,2 211 720 (ASEA ATOM AB) 19 July 1974 cited in the application see claim	1,11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 1996

Date of mailing of the international search report

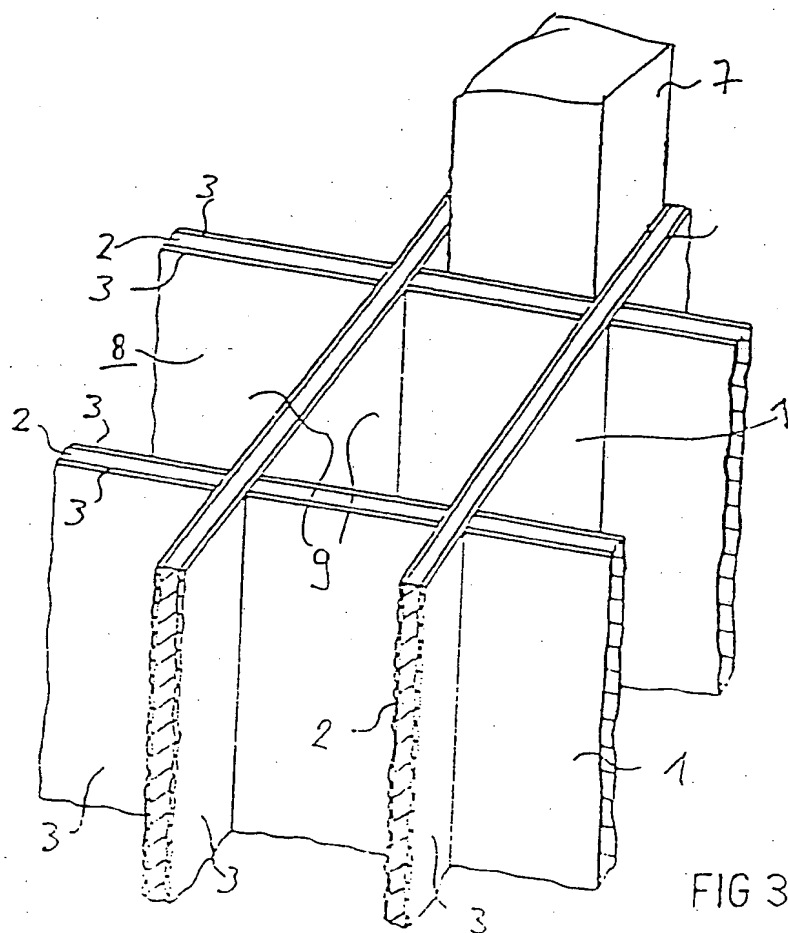
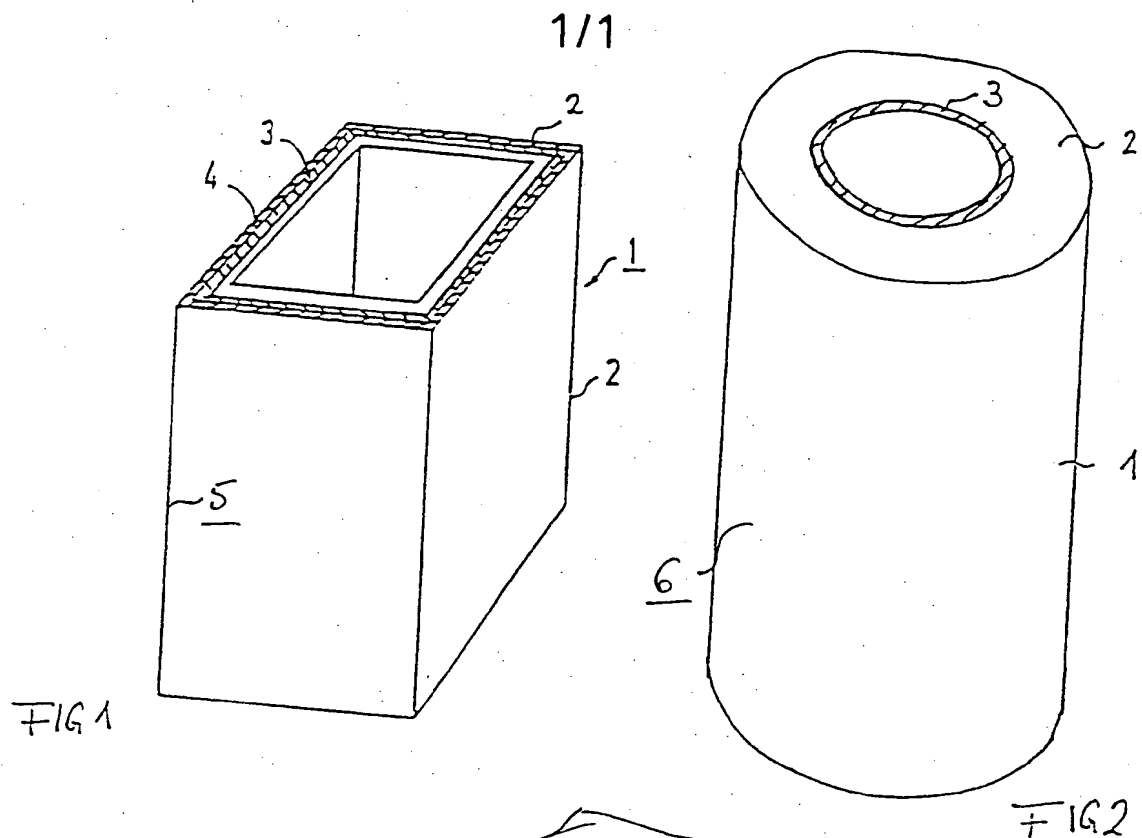
17. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deroubaix, P



ERSATZBLATT (REGEL 26)

19. Abschirmelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine Schichtdicke von 20 μm bis 300 μm , insbesondere 30 μm bis 80 μm , aufweist.
20. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolysebecken eine im wesentlichen zylindrische Wanne ist, die mit ortsfest angeordneten Anoden bestückt und mit einer elektrischen Beschaltung versehen ist und die über ein Rohrleitungssystem befüllbar bzw. entleerbar ist und in die mittels einer Hebeanlage die Werkstücke einbringbar sind.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine wenigstens ein als Moderator zu verwendendes Element enthaltende Beschichtung abgeschieden wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung elektrolytisch abgeschieden wird.
23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Moderator Beryllium verwendet wird.

10. Abschirmelement nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr einen eckigen Querschnitt aufweist.
11. Abschirmelement, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper aus Stahl ist.
12. Abschirmelement, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung im wesentlichen aus reinem Cadmium besteht.
13. Abschirmelement, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus einer Cadmium-Legierung mit Blei, Eisen, Zinn, Zink oder Nickel besteht.
14. Abschirmelement nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Cadmium in der Beschichtung in Gewichtsprozent 10 % bis 40 %, insbesondere 20 % bis 30 %, beträgt.
15. Abschirmelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung chromatiert und/oder passiviert ist.
16. Abschirmelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einer Schutzschicht überzogen ist.
17. Abschirmelement nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht aus einer Nickelbasislegierung oder reinem Nickel besteht.
18. Abschirmelement, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dieses plattenförmig ausgebildet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 96/02091

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,24 46 381 (SIEMENS AG) 15 April 1976.. see claims 1,4,5 ---	1,16
A	DE,A,29 31 747 (SIEMPELKAMP GMBH & CO) 19 February 1981 see claims 1,4 ---	1,9,21, 22
A	FR,A,1 306 121 (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 13 October 1962 see claims 1-4 ---	1,13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 001 & JP,A,07 020282 (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 24 January 1995, see abstract -----	1,5,16

Form PCT:ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0055679	07-07-82	WO-A- 8202453	22-07-82
DE-B-1037302		NONE	
FR-A-2211720	19-07-74	SE-B- 369243	12-08-74
		DE-A- 2361363	27-06-74
		US-A- 3859533	07-01-75
DE-A-2446381	15-04-76	NONE	
DE-A-2931747	19-02-81	NONE	
FR-A-1306121	06-02-63	GB-A- 973050	
		IT-A- 17814	
		NL-A- 282597	
		US-A- 3216077	09-11-65

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 96/02091

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G21F1/08 G21F1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 G21F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 055 679 (FRAMATOME SA ;METALLISATION CIE FRANCAISE (FR)) 7.Juli 1982 siehe Ansprüche 1,2,10,11	1,10,11, 16,17
A	---	19
Y	DE,B,10 37 302 (STAHL- UND WALZWERKE RASSELSTEIN/ANDERNACH AKTIENGESELLSCHAFT) 21.August 1958 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 35 - Spalte 4, Zeile 17	1,11
A	---	2,7,12, 14
Y	FR,A,2 211 720 (ASEA ATOM AB) 19.Juli 1974 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch	1,11

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9.Juli 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17. 07. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deroubaix, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02091

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,24 46 381 (SIEMENS AG) 15.April 1976 siehe Ansprüche 1,4,5 ---	1,16
A	DE,A,29 31 747 (SIEMPELKAMP GMBH & CO) 19.Februar 1981 siehe Ansprüche 1,4 ---	1,9,21, 22
A	FR,A,1 306 121 (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 13.Oktober 1962 siehe Ansprüche 1-4 ---	1,13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 001 & JP,A,07 020282 (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 24.Januar 1995, siehe Zusammenfassung -----	1,5,16

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02091

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0055679	07-07-82	WO-A- 8202453	22-07-82
DE-B-1037302		KEINE	
FR-A-2211720	19-07-74	SE-B- 369243	12-08-74
		DE-A- 2361363	27-06-74
		US-A- 3859533	07-01-75
DE-A-2446381	15-04-76	KEINE	
DE-A-2931747	19-02-81	KEINE	
FR-A-1306121	06-02-63	GB-A- 973050	
		IT-A- 17814	
		NL-A- 282597	
		US-A- 3216077	09-11-65

THIS PAGE BLANK (USPTO)